

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040313

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl. C09J133/08
C09J 7/02
// C08F 2/24
C08F220/10
(C08F220/10
C08F220:42
C08F220:04)

(21)Application number : 11-214015

(71)Applicant : CHUO RIKI KOGYO CORP

(22)Date of filing : 28.07.1999

(72)Inventor : MIYANAGA HAJIME
MIYATA SHINYA

(54) ACRYLIC EMULSION TYPE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide acrylic emulsion type pressure-sensitive adhesives which exhibit excellent adhesion and retainability to various adherends in the range of high temperatures to low temperatures, and do not leave adhesives and stains to the adherends after removal.

SOLUTION: An acrylic emulsion pressure-sensitive adhesive contains an acrylic emulsion to be obtained by the emulsion polymerization of (A) 55-98.9 wt.% 4-12C alkyl acrylate containing not less than 10 wt.%, based on the copolymerizable component, n-octyl acrylate, (B) 1-10 wt.% acrylonitrile and/or methacrylonitrile, and (C) 0.1-5 wt.% α,β -unsaturated carboxylic acid in the presence of an anionic reactive emulsifier, and a phosphate ester based emulsifier.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40313

(P2001-40313A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 9 J 133/08		C 0 9 J 133/08	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 1 1
// C 0 8 F 2/24		C 0 8 F 2/24	A 4 J 0 4 0
220/10		220/10	4 J 1 0 0
(C 0 8 F 220/10			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-214015

(22) 出願日 平成11年7月28日 (1999.7.28)

(71) 出願人 000211020

中央理化学工業株式会社

大阪府枚方市招提田近1丁目13番地

(72) 発明者 宮永 肇

兵庫県西宮市上鳴尾町22-24-402

(72) 発明者 宮田 進也

滋賀県野洲郡野洲町野洲308

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルエマルジョン型感圧接着剤およびこれを用いた感圧接着剤製品

(57) 【要約】

【課題】 高温時から低温時まで、種々の被着体に対して、優れた密着性、保持力を示し、かつ、再剥離後、被着体に糊残り、汚染を残さないアクリルエマルジョン型感圧接着剤を提供する。

【解決手段】 (A) 共重合成分に対して10重量%以上のアクリル酸n-オクチルを含むアルキル基の炭素数が4~12のアクリル酸エステル55~98.9重量%、(B) アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリル1~10重量%、(C) α 、 β -不飽和カルボン酸0.1~5重量%をアニオン性反応性乳化剤の存在下で乳化重合して得られるアクリルエマルジョンおよびリン酸エステル系乳化剤を含有するアクリルエマルジョンを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 共重合成分に対して10重量%以上のアクリル酸n-オクチルを含むアルキル基の炭素数が4~12のアクリル酸エステル55~98.9重量%、(B) アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリル1~10重量%、(C) α 、 β -不飽和カルボン酸0.1~5重量%をアニオン性反応性乳化剤の存在下で乳化重合して得られるアクリルエマルジョン、およびリン酸エステル系乳化剤を含有することを特徴とするアクリルエマルジョン型感圧接着剤。

【請求項2】 前記(A)~(C)成分に加えて、(D)成分として(A)~(C)成分と共重合可能なモノマーを0.01~30重量%含有する請求項1記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤。

【請求項3】 リン酸エステル系乳化剤の含有量が、前記(A)~(D)成分の合計量に対して0.1~10重量%である請求項1または2に記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤。

【請求項4】 請求項1、2または3記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤にさらに硬化剤を配合した2液型感圧接着剤。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤で感圧接着剤層を形成した感圧接着剤製品。

【請求項6】 請求項1、2、3または4記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤で感圧接着剤層を形成した粘着テープ。

【請求項7】 請求項1、2、3または4記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤で感圧接着剤層を形成した粘着ラベル。

【請求項8】 請求項1、2、3または4記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤で感圧接着剤層を形成した粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粘着テープ用、粘着ラベル用、粘着シート用などのアクリルエマルジョン型感圧接着剤に関する。さらに詳しくは、平滑面あるいは粗面などといった種々の被着体に対し、夏場の高温時から冬場の低温時において、密着性が良好で、十分な保持力を持ち、かつ、再剥離後に糊残り、汚染を残さないアクリルエマルジョン型感圧接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】粘着テープ、粘着ラベル、粘着シートに用いられる感圧接着剤は、おもに天然ゴム系を中心としたゴム系のものとアクリル系のものに分類される。ゴム系のものはタックにとみ、常温および低温での粘着バランスに優れているが、耐熱性、耐候性がわるいため、アクリル系粘着剤が主流になりつつある。アクリル系粘着剤の利点としては、耐熱性、耐候性に優れ、また様々な

要求物性に応じて、共重合モノマーを選択できることがあげられる。

【0003】しかし、アクリル系粘着剤は、温感性であるためゴム系に比べて低温において硬くなり、タックが減少する。そのため、冬場の低温時などの条件下においては、被着体に対して常温時に比べて十分な密着性、保持力がなくなり、作業性などに問題が生じる。このような低温条件下での被着体に対する密着性を保持させるには、共重合体のガラス転移温度を低下させる方法があり、低ガラス転移温度の共重合体を得るためにアクリル酸2-エチルヘキシルを共重合する方法があるが、それでも低温時における被着体の密着性は充分でない。

【0004】また、アクリル系粘着剤は、溶剤型とエマルジョン型に分類される。溶剤型においては、前記問題に対して様々な試みがなされているが、その重合方法から凝集力のある高重合度のポリマーが得られにくいという欠点がある。また、凝集力のないポリマーからなる感圧接着剤を用いると、とくに高温時、被着体の糊残り、汚染の問題が生じ、さらに塗工乾燥時に揮発する溶剤の回収が困難で、作業性、設備のコスト、環境上の立場から問題がある。

【0005】また、エマルジョン型は溶剤型に比べ高重合度のポリマーが得られ、塗工乾燥時に溶剤の回収の問題がないが、接着剤層に乳化剤が残留しているため、被着体の表面に曇りが生じる欠点があった。

【0006】さらに、再剥離用感圧接着剤においては、貼り付け後、経時変化によって粘着力の上昇が起り、そのため被着体から再剥離する際、紙破れ、糊残りなどの問題があった。

【0007】このような経時変化の問題を解決するために、特開昭60-67579号公報においては、アクリル系粘着剤にリン酸エステル系乳化剤を含有させることを提案している。

【0008】しかしながら、リン酸エステル系乳化剤を使用することによって、経時変化による粘着力の抑制が行える反面、その粘着力上昇の抑制のため被着体に対する保持力、とくに高温時での保持力が低下する問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来技術の問題点を解決し、高温時から低温時まで、種々の被着体に対して、優れた密着性、保持力を示し、かつ、再剥離後、被着体に糊残り、汚染を残さないアクリルエマルジョン型感圧接着剤を提供することを課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(A) 共重合成分に対して10重量%以上のアクリル酸n-オクチルを含むアルキル基の炭素数が4~12のアクリル酸エステル55~98.9重量%、(B) アクリ

ロニトリルおよび／またはメタクリロニトリル1～10重量%、(C) α 、 β -不飽和カルボン酸0.1～5重量%をアニオン性反応性乳化剤の存在下で乳化重合して得られるアクリルエマルジョンおよびリン酸エステル系乳化剤を含有することを特徴とするアクリルエマルジョン型感圧接着剤(請求項1)、前記(A)～(C)成分に加えて、(D)成分として(A)～(C)成分と共重合可能なモノマーを0.01～30重量%含有する請求項1記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤(請求項2)、リン酸エステル系乳化剤の含有量が、前記(A)～(D)成分の合計量に対して0.1～10重量%である請求項1または2に記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤(請求項3)、請求項1、2または3記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤にさらに硬化剤を配合した2液型感圧接着剤(請求項4)、請求項1、2、3または4記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤で感圧接着剤層を形成した感圧接着剤製品(請求項5)、請求項1、2、3または4記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤で感圧接着剤層を形成した粘着テープ(請求項6)、請求項1、2、3または4記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤で感圧接着剤層を形成した粘着ラベル(請求項7)、および請求項1、2、3または4記載のアクリルエマルジョン型感圧接着剤で感圧接着剤層を形成した粘着シート(請求項8)に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のアクリルエマルジョン系感圧接着剤は、(A)成分、(B)成分および(C)成分を乳化重合により共重合して得られるものである。また、必要に応じて(D)成分を共重合することができ、ただし、(A)成分としては、全てをアクリル酸n-オクチル、またはアクリル酸n-オクチルと他のアルキル基の炭素数が4～12のアクリル酸エステルを併用して用い、そのアクリル酸n-オクチルは少なくとも共重合成分に対して10重量%(以下、「%」という)以上含まれることを必要とする。

【0012】10%以上のアクリル酸n-オクチル、アクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリル、さらにアニオン性反応性乳化剤を使用することによって、平滑面あるいは粗面などといった各種被着体に対し、夏場の高温下から冬場の低温下において、貼り合わせが良好で、十分な保持力を持ち、かつ再剥離後、被着体に糊残り、汚染を残さないアクリルエマルジョン型感圧接着剤が得られる。

【0013】(A)成分としては、アクリル酸n-オクチル以外のアルキル基の炭素数が4～12のアクリル酸エステルを、感圧接着剤として要求される物性に依じてアクリル酸n-オクチルと併用することができる。

【0014】アルキル基の炭素数が4～12のアクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル

ル酸ヘプチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸n-ノニル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリルなどがあげられる。

【0015】(C)成分の α 、 β -不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸などがあげられる。

【0016】(D)成分の共重合可能なモノマーの具体例としては、以下のものがあげられる。

10 【0017】①アルキル基の炭素数が3以下のアクリル酸エステル

たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピルなどがあげられる。

【0018】②アルキル基の炭素数が1～18のメタクリル酸アルキルエステル

たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸n-ノニル、メタクリル酸イソノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸イソテトラデシル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステ

20 アリルなどがあげられる。
【0019】③アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル
たとえばアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどがあげられる。

【0020】④アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステル
たとえばアクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸2-ブトキシエチル、メタクリル酸2-ブトキシエチルなどがあげられる。

【0021】⑤アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル

【0022】⑥アミド化合物
たとえばアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、N-メトキシブチルアクリルアミドなどがあげられる。

【0023】⑦芳香族不飽和炭化水素
たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどがあげられる。

【0024】⑧脂肪族ビニルエステル
たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチ

ク酸ビニルなどがあげられる。

【0025】共重成分に対して10%以上のアクリル酸n-オクチルを含む(A)成分、(B)成分および(C)成分からなるモノマー混合物におけるそれらの割合は、(A)成分が55~98.9%、好ましくは59~97.5%、(B)成分が1~10%、好ましくは2~8%、(C)成分が0.1~5%、好ましくは0.5~3%、および(D)成分が0.01~30%、好ましくは0.01~25%である。なお、(A)成分、(B)成分および(C)成分のみからなる場合には、(A)成分は85%以上であることが好ましく、89%以上であることがより好ましい。

【0026】(A)成分の使用割合が55%より少ない場合、凝集力が高くなりすぎるため被着体への粘着力が低下し、98.9%よりも多い場合、凝集力が低下し、高温時に接着剤層の凝集破壊が起こりやすく、被着体への糊残りが生じやすくなるために耐汚染性が低下する。

【0027】また、アクリル酸n-オクチルの使用割合は、共重成分に対して10%以上含むことが必要であるが、15%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。また、使用割合の上限は、感圧接着剤として要求される物性に依りて異なるが、共重する他のモノマーの使用割合を考慮して98.9%である。一方、10%より少ない場合、低温での被着体に対する密着性、保持力が良好でなくなる。

【0028】ここで、共重成分に対して10%以上とは、たとえばアルキル基の炭素数が4~12のアクリル酸エステルを55%使用した場合には、全量が55%となるように10%以上のアクリル酸n-オクチルと45%以下のアクリル酸n-オクチル以外の前記アクリル酸エステルを、またアルキル基の炭素数が4~12のアクリル酸エステルを98.9%使用した場合には、全量が98.9%となるように10%以上のアクリル酸n-オクチルと88.9%以下のアクリル酸n-オクチル以外の前記アクリル酸エステルを使用することを意味する。

【0029】(B)成分のアクリロニトリル、メタクリロニトリルは、樹脂の凝集力を増大させ、耐熱性が向上することにより、高温での粘着力の低下を抑制するという効果を奏する。使用割合が1%より少ない場合、耐熱性向上の効果が得られず、10%よりも多い場合、凝集力が高くなりすぎて常温および低温での粘着力が低下する。

【0030】(C)成分の使用割合が0.1%より少ない場合、接着剤の機械的安定性が低下し、5%よりも多い場合、凝集力が高くなりすぎて常温および低温での粘着力が低下する。また、エマルジョン製造時の重合性が良好でない。

【0031】(D)成分である(A)~(C)成分と共重可能なモノマーは樹脂の凝集力を増大させる効果があり、(A)~(C)成分と併用して凝集力の調整に用

いられる。(D)成分を用いる場合には、0.01重量%より少ない場合、(D)成分を添加する効果が得られず、(D)成分の使用割合が30%よりも多い場合、粘着力が低下する。

【0032】本発明において乳化重合に用いられる乳化剤として、アニオン性反応性乳化剤が使用される。

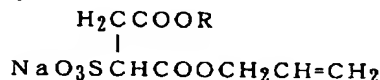
【0033】アニオン性反応性乳化剤とは重合性の不飽和結合をもつアニオン性のものであり、たとえば二重結合とアニオン性基を持つものがあげられ、さらにエステル基、エーテル基、水酸基などを有してもよい。前記アニオン性基としては、たとえばスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、硫酸基、これらの塩などであり、エステル基としては、たとえばカルボン酸エステル、リン酸エステル、スルホン酸エステルなどである。

【0034】一方、ノニオン性の反応性乳化剤も一般の乳化重合で用いられるが、アニオン性乳化剤と比較して乳化力が低いことおよび重合安定性の点から、ノニオン性乳化剤よりアニオン性乳化剤が好ましい。

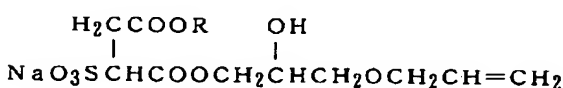
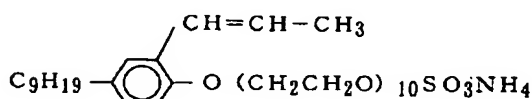
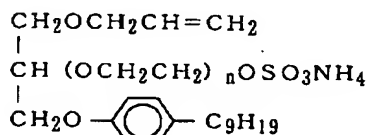
【0035】アニオン性反応性乳化剤の具体例としては、以下に示す構造式のものがあげられる。

【0036】

【化1】



ただし、Rはアルキル基。



【0037】アニオン性反応性乳化剤は1種のみを用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】このようなアニオン性反応性乳化剤を使用して乳化重合することにより、乳化剤の被着体への移行が抑制され、本発明の接着剤を使用したテープなどの剥離時に被着体が汚染されない。

【0039】アニオン性反応性乳化剤の使用量は、全モノマー成分（（A）成分～（D）成分）の合計量に対して0.2～10%であることが好ましく、0.5～5%であることがより好ましい。0.2%より少ない場合、乳化重合反応時に凝集物の発生が多くなり、10%より多い場合、被着体への汚染性が懸念される。これら反応性乳化剤としては、アデカリアソープSE-10N（旭電化工業（株）製）、ラテムルS-180（花王（株）製）、エレミノールJS-2（三洋化成工業（株）製）、アクアロンHS-10（第一工業製薬（株）製）、アントックスMS-60（日本乳化剤（株）製）などがあげられる。

【0040】本発明においては、アクリルエマルジョン型感圧接着剤にリン酸エステル系乳化剤が含有される。そのリン酸エステル系乳化剤を含有させる方法としては、たとえば乳化重合の前または乳化重合中にリン酸エステル系乳化剤を添加する方法や、乳化重合後に得られたエマルジョンにリン酸エステル系乳化剤を添加する方法等が例示できる。本発明においては、これらのいずれの方法を用いても構わないが、被着体に対する保持力およびリン酸エステル系乳化剤の効果による粘着力の経時変化の抑制といった本発明の感圧接着剤の特徴をバランスよく発揮させるためには、リン酸エステル系乳化剤を乳化重合前に添加する方法が好ましい。

【0041】リン酸エステル系乳化剤の具体例としては、アルキルポリオキシエチレンリン酸アルキルフェノールポリオキシエチレンリン酸、アルキルポリオキシエチレンリン酸塩、アルキルフェノールポリオキシエチレンリン酸塩などがあげられる。

【0042】このようなリン酸系乳化剤を使用することにより、経時変化による粘着力の上昇が抑制され、再剥離時に糊残り、紙破れなどを起こさない。

【0043】リン酸系乳化剤の使用量は、全モノマー成分（（A）成分～（D）成分）の合計量に対して0.1～10%であることが好ましく、0.5～5%であることがより好ましい。0.1%より少ない場合は、経時変化による粘着力の上昇の抑制の効果が得られず、10%より多い場合は、被着体の汚染が懸念され、被着体に対する保持力が低下する。これらのリン酸エステル系乳化剤の例としては、東邦化学工業（株）製 フォスファノールGB-520、RD-720、RS-710、花王（株）製 エレクトロストリツパーKなどがあげられる。

【0044】乳化重合に際しては非反応性乳化剤、重合開始剤、重合調整剤（分子量調整剤）、その他の添加剤を加えることができる。

【0045】アニオン性反応性乳化剤と一般に乳化重合で用いられる非反応性乳化剤とを併用して用いることができる。非反応性乳化剤の具体例としては以下のものがあげられる。

【0046】アニオン性のものとして、オレイン酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル燐酸エステル塩などがあげられる。

【0047】ノニオン性のものとして、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどがあげられる。

【0048】カチオン性のものとして、ステアリルアミン塩酸塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライドなどがあげられる。

【0049】両イオン性のものとして、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサライドなどがあげられる。

【0050】これらの乳化剤の使用量は、共重合成分に対して5.0重量%以下であることが好ましく、3.0重量%以下であることがより好ましい。5.0重量%よりも多い場合、耐汚染性を低下させる傾向がある。

【0051】重合開始剤としては、過酸化水素系開始剤、アゾ系開始剤や過硫酸塩系開始剤があげられる。

【0052】過酸化水素系開始剤としては、たとえばベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化水素などがあげられる。

【0053】アゾ系開始剤としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノバレリアン酸、アゾビスシアノペンタン酸、アゾビス-2-アミジノプロパンジヒドロクロライドなどがあげられる。

【0054】過硫酸塩系開始剤としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどがあげられる。

【0055】重合調整剤（分子量調整剤）としては、たとえばチオグリコール酸、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、イソプロピルアルコール、メタノールなどがあげられる。

【0056】アクリルエマルジョンの乳化重合は、好適には、乳化剤水溶液に重合開始剤の存在下で、各モノマー成分、乳化剤と水からなるモノマーエマルジョンを加

えることによって行なわれるが、より好ましくは乳化剤水溶液に重合開始剤を加え、これにモノマーエマルジョンを滴下することによって行なわれる。この際、重合温度は50～90℃であることが好ましく、60～80℃であることがより好ましい。また、モノマーエマルジョンの添加終了後、熟成反応を行なわせることが好ましい。その際の反応温度は60～90℃が好ましく、60～80℃がより好ましい。また、反応時間は2～5時間が好ましく、3～4時間がより好ましい。

【0057】その他の添加剤としては、必要に応じて防腐剤、防カビ剤、増粘剤、濡れ剤、消泡剤、粘着付与樹脂、可塑剤などを配合して用いることができる。また、pH調整剤として、アンモニア水、苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどを用いることもできる。なお、これらその他の添加剤は、乳化重合時だけでなく、乳化重合終了後に添加することもできる。

【0058】防腐剤、防カビ剤、増粘剤の添加量は、樹脂に対して0.01～3.0%であることが好ましく、0.02～2.0%であることがより好ましい。0.01%より少ない場合、添加剤の充分な効果が得られず、3.0%より多い場合、被着体への汚染の原因となる傾向がある。一方、粘着付与樹脂、可塑剤の添加量は、樹脂に対して2.0～20.0%であることが好ましく、5.0～15.0%であることがより好ましい。2.0%より少ない場合、添加剤の充分な効果が得られず、20.0%より多い場合、被着体への汚染の原因となる傾向がある。

【0059】このようにして、所望のアクリルエマルジョン型感圧接着剤を製造することができる。

【0060】低粘着力を要求される場合には、得られたアクリルエマルジョン型感圧接着剤に硬化剤を配合し粘着力を低下させて、2液型感圧接着剤として用いることができる。配合する硬化剤としては、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、メラミン系化合物、キレート化合物があげられるが、ポットライフの長さからエポキシ系化合物が好ましく、エポキシ系化合物のなかでも2官能以上のものがより好ましい。エポキシ系化合物の具体例としては、グリセロールグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルなどがあげられる。

【0061】これらの硬化剤の使用量は、アクリルエマルジョン型感圧接着剤固形分に対して2%未満が好ましい。2%以上の場合、接着剤が硬くなりすぎて被着体の密着性、保持力が低下し、またポットライフが短くなる傾向にある。

【0062】

【実施例】つぎに、実施例によって本発明をさらに詳細を説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0063】感圧接着剤の合成

攪拌装置、還流冷却管、温度計および滴下ロートを備えた反応器に、水160g、および乳化剤としてエレミノールJS-2（三洋化成工業（株）製、反応性乳化剤）を1.25g仕込み、60℃に昇温した。つぎに攪拌しながら、過硫酸アンモニウムの10%水溶液12gを加えたのち、モノマー成分としてアクリル酸10g、アクリル酸2-エチルヘキシル375g、アクリル酸n-オクチル100g、アクリロニトリル15g、エレミノールJS-2（三洋化成工業（株）製、反応性乳化剤）を11.25gおよびフォスファノールGB-520（東邦化学工業（株）製、リン酸エステル系乳化剤）を1.5g、および水215gからなるモノマーエマルジョンを、滴下ロートにて反応容器内に4時間かけて連続滴下した。この間、重合温度は60℃に保ち、滴下終了後65～75℃で熟成反応を3.5時間行なった。反応後、反応液を30℃に放冷し、25%アンモニア水5.5g、および消泡剤としてサンノブコ（株）製フォーマスターAPを0.18g添加し、不揮発分54.5重量%、粘度3500mPa・s、pH7.5の水性エマルジョンを得た。

【0064】試料（感圧接着テープ）の作製

ついで、得られた感圧接着剤をアプリケーションを用いて紙基材に、乾燥後の塗膜の厚さが30μmになるように塗工し、乾燥したのち、10mm×150mmに、また後記のタック試験用に100mm×100mmに切断して、試験片を作製した。

【0065】得られた試験片を用いて、以下のようにして諸特性を測定または評価した。その結果を表2および表4に示す。

【0066】（1）初期粘着力の測定

被着体をSUS304BA板とし、JIS-Z-0237に準じて180度引き剥がし粘着力の測定を行なう。

【0067】（2）経時粘着力の測定

被着体をSUS304BA板とし、試験片を貼り付け後、65℃で24時間放置し、室温に戻した後、JIS-Z-0237に準じて180度引き剥がし粘着力の測定を行なう。

【0068】（3）保持力

JIS-Z-0237に準じて平滑なSUS304BA板および研磨剤#100で研磨した粗野なSUS板に貼り付けた試験片の一方におもりを付け、60℃、5℃雰囲気下で90度の角度に垂らすことにより一定時間の剥がれ具合を次の基準で評価した。

A：全く剥がれず不動

B：一部剥がれて少し移動

C：かなり剥がれて大きく移動

D：完全に剥がれて落下

【0069】（4）被着体汚染性

上記試験の後、試験体を剥離し被着体に糊残りなどの汚

染が有るか、目視にて確認する。

○：汚染なし

△：わずかに汚染あり

×：全面に汚染あり

【0070】(5) 耐候性試験

試験片をSUS板に貼り付け、東洋精機(株)製耐候促進試験機アトラス・ユーブコンにおいて60℃雰囲気、紫外線照射下で4時間、40℃雰囲気、湿度90%下で4時間の3サイクル、合計24時間放置した後の汚染の状態を目視にて確認する。

○：汚染なし

△：わずかに汚染あり

×：全面に汚染あり

【0071】(6) ボールタック

20℃雰囲気下でJIS-Z-0237に準じて、傾斜式ボールタック試験を行なう。(傾斜角度は30°)

【0072】(7) 低温タック

*

表 1

	成分	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
モノマー成分(重量部)	アクリル酸	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)
	アクリロニトリル	15 (3%)		5 (1%)	35 (7%)	15 (3%)	15 (3%)	15 (3%)
	メタクリロニトリル		15 (3%)					
	アクリル酸2-エチル ヘキシル	375 (75%)	375 (75%)	385 (77%)	355 (71%)	425 (85%)	275 (55%)	
	アクリル酸n-オクチル	100 (20%)	100 (20%)	100 (20%)	100 (20%)	50 (10%)	200 (40%)	475 (95%)
	メタクリル酸メチル							
	メタクリル酸n-ブチル							
アニオン性 反応性 乳化剤	種類	JS-2	JS-2	JS-2	JS-2	JS-2	JS-2	JS-2
	反応釜仕込量(重量部)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)
	モノマーエマルジョン用(重量部)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)
リン酸 エステル系 乳化剤	種類	GB-520	GB-520	GB-520	GB-520	GB-520	GB-520	GB-520
	モノマーエマルジョン用(重量部)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)
硬化剤	種類							
	配合(重量部)							

【0077】

40 【表2】

* 上記ボールタック試験を5℃雰囲気下で行なう。

【0073】実施例2～12

表1および表3に示す種類と量のモノマーの成分、アニオン性反応性乳化剤を用いた以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、評価した。その結果を表2および表4に示す。

【0074】実施例13

実施例1で得られたアクリルエマルジョン型感圧接着剤に、EX-313(ナガセ化成工業(株)製、エポキシ系硬化剤)を5.0g配合し、実施例1と同様にして試験片を作製し、評価した。その結果を表4に示す。

【0075】比較例1～10

表5に示す種類と量のモノマー成分、反応性乳化剤および非反応性乳化剤を用いた以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、評価した。その結果を表6に示す。

【0076】

【表1】

表 2

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
物 性	粘着力 (g/15mm)	230	225	293	254	235	205	212
	経時粘着力 (g/15mm)	282	277	323	298	282	273	288
	保持力(60℃) (平滑面)	A	A	A	A	A	A	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○	○
	保持力(60℃) (粗面)	A	A	A	A	A	A	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○	○
	保持力(5℃) (平滑面)	A	A	A	A	A	A	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○	○
	保持力(5℃) (粗面)	A	A	A	A	A	A	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○	○
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○
	ボールタック	15	15	15	10	14	16	16
	低温タック	13	13	13	7	13	14	14

[0078]

* * [表3]

表 3

		成分	実 施 例					
			8	9	10	11	12	13
モノマー成分(重量部)	アクリル酸	C	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)
	アクリロニトリル	B	15 (3%)	15 (3%)	15 (3%)	15 (3%)	15 (3%)	15 (3%)
	メタクリロニトリル	B						
	アクリル酸2-エチル ヘキシル	A	350 (70%)	350 (70%)	375 (75%)	375 (75%)	325 (65%)	375 (75%)
	アクリル酸n-オクチル	A	100 (20%)	100 (20%)	100 (20%)	100 (20%)	150 (30%)	100 (20%)
	メタクリル酸メチル	D	25 (5%)					
	メタクリル酸n-ブチル	D		25 (5%)				
ア ニ オン 性 反 応 性 乳 化 剤	種類		JS-2	JS-2	S-180A	HS-10	JS-2	JS-2
	反応釜仕込量(重量部)		1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	0.5 (0.1%)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)
	モノマーエマルジョン用(重量部)		11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	4.5 (0.9%)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)
リ ン 酸 エ ス テル 系 乳 化 剤	種類		GB-520	GB-520	RD-720	RD-720	GB-520	GB-520
	モノマーエマルジョン用(重量部)		7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)
硬 化 剤	種類							EX-313
	配合(重量部)							5.0 (1.0%)

[0079]

[表4]

表 4

		実 施 例					
		8	9	10	11	12	13
物 性	粘着力 (g/15mm)	240	245	250	230	176	171
	経時粘着力 (g/15mm)	301	298	311	278	201	211
	保持力(60℃) (平滑面)	A	A	B	A	B	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○
	保持力(60℃) (粗面)	A	A	A	A	B	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○
	保持力(5℃) (平滑面)	A	A	A	A	B	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○
	保持力(5℃) (粗面)	A	A	A	A	B	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○
	耐候性	○	○	○	○	○	○
	ボールタック	14	15	15	15	15	14
	低温タック	13	13	13	13	13	13

[0080]

【表5】

表 5

	成分	比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノマー成分 (重量部)	アクリル酸	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)
	アクリロニトリル	15 (3%)		15 (3%)	15 (3%)		10 (2%)	10 (2%)	10 (2%)	15 (3%)	15 (3%)
	メタクリロニトリル		15 (3%)								
	アクリル酸2- エチルヘキシル	475 (95%)	475 (95%)	450 (90%)	475 (95%)	340 (68%)	330 (66%)	330 (66%)	325 (65%)	325 (65%)	375 (75%)
	アクリル酸n- オクチル			25 (5%)		150 (30%)	150 (30%)	150 (30%)	150 (30%)	150 (30%)	100 (20%)
乳化剤 反応性	種類	JS-2	JS-2	HS-10	JS-2	JS-2	RN-20	NE-30			JS-2
	反応釜仕込量(重量部)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	0.5 (0.1%)	1.25 (0.1%)	1.25 (0.1%)	0.5 (0.1%)	0.63 (0.1%)			1.25 (0.1%)
	モノマーエマルジョン用 (重量部)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	4.5 (0.9%)	11.25 (0.9%)	11.25 (0.9%)	4.5 (0.9%)	5.6 (0.9%)			11.25 (0.9%)
非乳化剤 反応性	種類								ES-70	N-200	
	(リン酸系)	GB520	GB520	GB520	GB520	GB520	GB520	GB520	GB520	GB520	
	反応釜仕込量(重量部)								1.2 (0.1%)	0.5 (0.1%)	
硬化剤	モノマーエマルジョン用 (重量部)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	7.5 (1.5%)	11.25 (0.9%)	4.5 (0.9%)	
	種類										
	配合(重量部)				EX-313						

表 6

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
物 性	粘着力 (g/15mm)	246	241	238	160	293	151	137	362	234	191
	経時粘着力 (g/15mm)	282	277	323	298	282	273	252	301	298	426
	保持力(60℃) (平滑面)	B	B	B	B	C	B	B	B	B	B
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	保持力(60℃) (粗面)	B	B	B	B	C	B	A	A	A	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	保持力(5℃) (平滑面)	D	D	C	D	A	A	A	A	A	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	保持力(5℃) (粗面)	D	D	D	D	A	A	A	A	A	A
	上記試験後汚染	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐候性	○	○	○	○	△	×	×	×	×	△
	ボールタック	14	11	11	9	14	13	13	14	15	15
	低温タック	9	9	9	8	13	13	12	13	13	13

【0082】注)

JS-2 : 三洋化成工業(株)製、エレミノールJ

S-2 (スルホン酸ナトリウム塩型、純分40%)

S-180A : 花王(株)製、ラテムルS-180A

(スルホン酸アンモニウム塩型、純分42%)

HS-10 : 第一工業製薬(株)製、アクアロンHS

-10 (硫酸エステルアンモニウム塩型、純分100

%)

GB-520 : 東邦化学工業(株)製、フォスファノール

GB-520 (アルキルポリオキシエチレンリン酸

塩、純分98%)

RD-720 : 東邦化学工業(株)製、フォスファノール

RD-720 (アルキルポリオキシエチレンリン酸

塩、純分96%)

EX-313 : ナガセ化成工業(株)製、デナコールE

X-313 (グリセロールポリグリシジルエステル)

RN-20 : 第一工業製薬(株)製、アクアロンRN

-20 (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル型

ノニオン性反応性乳化剤、純分100%)

NE-30 : 旭電化(株)製、アデカリアソープNE

-30 (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル型

ノニオン性反応性乳化剤、純分100%)

ES-70 : 三洋化成工業(株)製、エレミノールE

S-70 (ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル

硫酸エステルアンモニウム塩、純分80%)

N-200 : 三洋化成工業(株)製、ノニボール20

0 (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル型ノ

ニオン性乳化剤、純分100%)

【0083】実施例1~13からわかるように、10%

以上のアクリル酸n-オクチル、1~10%のアクリル
ニトリル/メタクリロニトリル、アニオン性反応性乳
化剤およびリン酸エステル系乳化剤を用いた場合は、高
温から低温での被着体に対する保持力が良好で、かつ
再剥離後、被着体に糊残り、汚染がない。また、耐
候性も良好である。

【0084】一方、比較例1~4のように10%以下の
アクリル酸n-オクチルの併用では、高温では良好
であるが低温での被着体に対する保持力が著しく低
下する。

【0085】また、被着体の密着性を表す指標の一
つであるボールタック試験においても、比較例1~4
の場合、常温、とくに低温で低下する。

【0086】一般的に樹脂のガラス転移温度を下
げると凝集力が低下して高温での被着体での保持
力低下や糊残りなどの汚染が懸念されるが、本発
明のアクリルエマルジョン型感圧接着剤を用い
ると、エマルジョン型の重合方法から高重合度
の樹脂が得られることと、アクリロニトリル/メ
タクリロニトリル併用のため充分な凝集力があり
、表2および表4の結果の保持力(60℃)試験お
よび試験後汚染の確認試験に示すように良好な保
持力を示し、かつ糊残りを起こさない。

【0087】一方、比較例5のアクリロニトリル/メ
タクリロニトリルを併用しない場合は、高温時の
保持力が著しく低下する。

【0088】アニオン性反応性乳化剤を用いた場合
、表2および表4に示すように前記の高温時の保
持力および耐候性が良好である。一方、表6の比
較例6~9のように、ノニオン性反応性乳化剤お
よび非反応性乳化剤を用いた場合は、高温時の保
持力が低下し、とくに耐候性が

著しく低下する。

【0089】さらに、実施例1～13のようにリン酸エステル系乳化剤を用いた場合は、経時粘着力の上昇が少なく再剥離性がよい。一方、比較例10のようにリン酸エステル系乳化剤を用いない場合は、経時粘着力が初期粘着力の約2倍に上昇する。

【0090】リン酸エステル系乳化剤を含有すると経時粘着力の上昇が抑制できるが、それにつれて被着体の保持力が低下する懸念があった。しかし、本発明でリン酸エステル系乳化剤を含有しているのかかわらず保持力10が良好なのは、アクリロニトリル／メタクリロニトリルを含有することによるものだと思われる。

【0091】一方、実施例13および比較例4のように硬化剤を用いた場合、粘着力が低下するが、アクリル酸n-オクチルを併用した場合は低温での保持力、ボールタックは良好である。それに比べ、アクリル酸n-オクチルを併用しない場合、粘着力が大きく低下し、また低温での被着体の保持力、ボールタックも低下する。

【0092】このことから、10%以上のアクリル酸n-オクチル、1～10%のアクリロニトリル／メタクリ*20

*ロニトリル、アニオン性反応性乳化剤およびリン酸エステル系粘着剤を用いた本発明は、高温から低温の広い温度範囲で、被着体の密着性、保持力がよく、また再剥離の際、経時変化による粘着力の上昇が少なく被着体への汚染の問題がない。

【0093】

【発明の効果】本発明のアクリルエマルジョン型感圧接着剤は、夏場の高温時から冬場の低温時の広い範囲の条件下で平滑面、粗野面などといった種々の被着体に対して良好な密着性、保持力を示し、浮き上がった、剥離したりすることのないという優れた追従性を持ち、かつ、再剥離の際、経時変化による粘着力の上昇も少なく、糊残りなどといった汚染の問題もないという顕著な効果を奏する。

【0094】そのため、本発明を用いる粘着テープ、ラベル、シートなどは、上記のような特徴を示すことから作業性がよく、また、エマルジョン型であることから、テープなどの作製時においても、溶剤型のように塗工乾燥時の溶剤の揮発、回収の問題がなく、設備のコスト、環境などの面からも非常に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム (参考)

C 0 8 F 220:42
220:04)

F ターム (参考) 4J004 AA10 AA17 AB01 CB02 CC02
4J011 AA05 AA07 KA02 KA03 KA04
KA05 KA06 KA07 KB14 KB29
4J040 DF041 EC022 EE052 EF181
GA05 GA07 GA08 GA11 GA13
GA22 HC16 HC25 HD24 HD41
JA03 JA09 JB09 KA16 KA38
LA06 QA01
4J100 AB02T AB03T AG02T AG04T
AG12T AJ01R AJ02R AJ08R
AJ09R AK32R AL03S AL04P
AL04S AL05S AL08S AL09S
AL10S AM02Q AM15S AM21S
BA03S BA04S BA05S BA06S
CA05 CA06 FA20 JA03